

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-239457

(43)Date of publication of application : 05.09.2000

(51)Int.Cl.

C08L 23/04
C08L 51/06
C08L101/00
// C08F 4/64
C08F210/02

(21)Application number : 11-043250

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 22.02.1999

(72)Inventor : MORI RYOJI
TODO AKIRA
YOSHII KOJI
OGISAWA MASAOKI
SUGIMOTO RYUICHI

(54) ETHYLENE POLYMER COMPOSITION FOR MODIFIER, THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND ITS MOLDED ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition capable of producing a molded article excellent in the balance of rigidity and surface hardness versus impact resistance when incorporated into a thermoplastic resin, by blending (I) a vinyl compound- modified ethylene polymer produced by graft polymerizing, on (A) an ethylene polymer exhibiting specific properties, (B) a vinyl monomer and (II) an ethylene polymer.

SOLUTION: The component A is an ethylene copolymer which comprises an ethylene having an intrinsic viscosity of 0.01-10 dl/g, a molecular weight distribution (Mw/Mn) of not more than 4 and an ethylene content of 35-65 mol% and having no crystalline melting peak as observed by a DSC method, a 4-20C α -olefin and a polyene. The component B is, for example, a styrene, an acrylonitrile or an acrylic acid. The component II has a density (measured according to ASTM D1505) of 0.92-0.965g/cm³. Into 1-90 pts.wt. of the component I, 10-99 pts.wt. of the component II is blended (provided that the total thereof amounts to 100 pts.wt.).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-239457

(P2000-239457A)

(43)公開日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 8 L 23/04		C 0 8 L 23/04	4 J 0 0 2
51/06		51/06	4 J 0 2 8
101/00		101/00	4 J 1 0 0
// C 0 8 F 4/64		C 0 8 F 4/64	
210/02		210/02	

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平11-43250

(22)出願日 平成11年2月22日(1999.2.22)

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 森 亮 二

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(72)発明者 藤 堂 昭

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

(74)代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改質剤用エチレン系重合体組成物、熱可塑性樹脂組成物およびその成形体

(57)【要約】

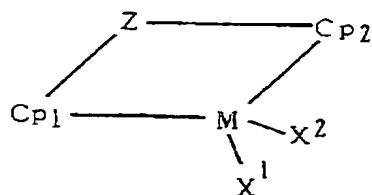
【解決手段】本発明の改質剤用エチレン系重合体組成物は、
[I] プラガ-型反応槽において、特定の極限粘度、 M_w/M_n およびエチレン含量を有し、かつDSC法により結晶融解ピークが観測されないエチレン系重合体に、ビニル単量体を、塊状重合法、塊状懸濁重合法および溶液重合法のいずれかの重合法を用いて連続的にグラフト重合して得られるビニル化合物変性エチレン系重合体と、[II] 密度が $0.92\sim 0.965\text{g/cm}^3$ のエチレン系重合体とを特定割合で含有してなる。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記エチレン系重合体組成物と、エチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂とを特定割合で含有してなる。本発明の成形体は、この熱可塑性樹脂組成物からなる。

【効果】上記エチレン系重合体組成物をエチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂に配合すると、剛性および表面硬度と、耐衝撃性とのバランスに優れた成形体を提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [I] プラグフロー型反応槽において、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~10dl/gの範囲にあり、GPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn)が4以下であり、エチレン含量が35~65モル%であり、かつ、DSC法により結晶融解ピークが観測されないエチレン系重合体(A)に、ビニル単量体(B)を、塊状重合、塊状懸濁重合および溶液重合法のいずれかの重合法を用いて連続的にグラフト重合して得られるビニル化合物変性エチレン系重合体：1~90重量部と、[II] 密度(ASTM D 1505)が0.92~0.965g/cm³のエチレン系重合体：10~99重量部(成分[I]と[II]の合計量は100重量部とする)とを含有してなることを特徴とする改質剤用エチレン系重合体組成物。

【請求項2】 前記エチレン系重合体(A)が、エチレンと、炭素原子数4~20の α -オレフィンおよびポリエンの中の少なくとも1種の成分とからなるエチレン系共



【式(I)、(II)中、Mは、Ti、Zr、Hf、Rn、Nd、SmまたはRuであり、Cp1およびCp2は、Mと π 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、X¹およびX²は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、Yは、窒素原子、酸素原子、リン原子、または硫黄原子を含有する配位子であり、Zは、C、O、B、S、Ge、SiまたはSn原子あるいはこれらの原子を含有する基である。】

【請求項5】 前記ビニル単量体(B)が、芳香族ビニル単量体、ニトリル系ビニル単量体、不飽和カルボン酸およびその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種のビニル化合物であることを特徴とする請求項1に記載の改質剤用エチレン系重合体組成物。

【請求項6】 前記ビニル単量体(B)が、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸およびこれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種のビニル化合物であることを特徴とする請求項5に記載の改質剤用エチレン系重合体組成物。

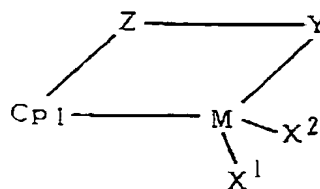
【請求項7】 前記エチレン系重合体[II]が、エチレン単独重合体、またはエチレンと、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンおよび1-オクテ

重合体であることを特徴とする請求項1に記載の改質剤用エチレン系重合体組成物。

【請求項3】 前記エチレン系重合体(A)が、エチレンと、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンおよび1-エイコセンの中の少なくとも1種の α -オレフィンとからなるエチレン系共重合体であることを特徴とする請求項2に記載の改質剤用エチレン系重合体組成物。

【請求項4】 前記エチレン系重合体(A)が、下式(I)または(II)で表わされる遷移金属錯体(a)と、イオン化イオン性化合物(b)、有機アルミニウム化合物(c)およびアルモキサン(d)の中から選択される1種以上の化合物とからなるメタロセン系触媒を用いて調製された共重合体であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の改質剤用エチレン系重合体組成物；

【化1】



ンの中の少なくとも1種の α -オレフィンとからなるエチレン系共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の改質剤用エチレン系重合体組成物。

【請求項8】 [III] 請求項1~7のいずれかに記載の改質剤用エチレン系重合体組成物：10~90重量部と、[IV] エチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂：10~90重量部(成分[III]と[IV]の合計量は100重量部とする)とを含有してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項9】 請求項8に記載の熱可塑性樹脂組成物からなることを特徴とする成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、ビニル化合物変性エチレン系重合体を含む改質剤用エチレン系重合体組成物、およびその組成物を含む熱可塑性樹脂組成物ならびにその成形体に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリアセタールなどの熱可塑性樹脂は、優れた加工性、耐薬品性、電気的性質、機械的性質などを有しているため、射出成形品、中空成形品、フィルム、シートなどに加工され、各種用途に用いられている。しかしながら、用途によっては、剛性、耐衝撃性、耐熱

性、成形性などの物性バランスが充分とは云えない場合がある。

【0003】このような熱可塑性樹脂からなる成形体の剛性、耐衝撃性、耐熱性、成形性などの物性バランスを向上させる方法としては、たとえば熱可塑性樹脂にエチレン・ α -オレフィン共重合体などの改質材をブレンドして組成物とする方法が知られている。しかしながら、従来の改質材では、用途によっては、剛性および表面硬度と耐衝撃性とのバランスが良くない場合がある。

【0004】本発明者らは、ポリオレフィンを改質剤として用いる場合に、得られる熱可塑性樹脂組成物の表面特性、剛性などの機械物性、耐衝撃性などを向上させるためには、ポリオレフィンに、ビニル単量体をグラフト重合することが有効であると考え、検討を重ねてきた。グラフト重合方法として一般的に知られている方法としては、ビニル単量体と、重合開始剤と、ポリオレフィンとを熔融混練してグラフト重合する方法が知られているが、ポリオレフィンが分解、架橋等を受けやすいこと、グラフト重合時の反応効率が悪いなど、グラフト重合の制御が困難な場合がある。

【0005】ビニル化合物変性オレフィン重合体の生産性の面を考慮すると、非連続よりも連続的に製造する方が好ましいと考えられるが、単純な完全混合槽1段での連続重合では、重合溶液のショートパスつまり、期待する滞留時間よりも著しく短い滞留時間で出口から出てしまう部分があることが避けられず、すなわち混合槽の出口から出てくるポリマー溶液はグラフトされたものとグラフトされないものとの混合物になる。当然ながらグラフトされないポリオレフィンは、そのものの性能しか発揮することはできないため、熱可塑性樹脂組成物の改質剤の性能としては充分発揮させることができない。

【0006】そこで、本発明者らは、ビニル単量体のオレフィン重合体たとえばエチレン系重合体へのグラフト重合を行なうに当たり、特定の反応様式を用いて、塊状重合法、塊状懸濁法および溶液重合法のいずれかの重合法により、ビニル単量体をエチレン系重合体に連続的にグラフト反応させることにより、良好な改質性能等を有するビニル化合物変性エチレン系重合体を生産性よく製造でき、かつ、グラフト重合反応を容易に制御することが可能であること、およびこのようなグラフト重合法により得られる特定のビニル化合物変性エチレン系重合体と、密度が $0.92 \sim 0.965 \text{ g/cm}^3$ であるエチレン系重合体とからなるエチレン系重合体組成物を、熱可塑性樹脂の改質剤として用いると、剛性および表面硬

度と耐衝撃性とのバランスに優れた成形体を製造できる熱可塑性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、熱可塑性樹脂に配合することにより、剛性および表面硬度と耐衝撃性とのバランスに優れた成形体の製造を可能にする改質剤用エチレン系重合体組成物、その組成物を含む熱可塑性樹脂組成物およびその成形体を提供することを目的としている。

【0008】

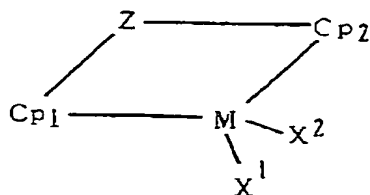
【発明の概要】本発明に係る改質剤用エチレン系重合体組成物は、[I] プラグフロー型反応槽において、 $13 \sim 5^\circ\text{C}$ のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が $0.01 \sim 1.0 \text{ dl/g}$ の範囲にあり、GPCにより測定した分子量分布 (M_w/M_n) が4以下であり、エチレン含量が $35 \sim 65 \text{ mol\%}$ であり、かつ、DSC法により結晶融解ピークが観測されないエチレン系重合体(A)に、ビニル単量体(B)を、塊状重合法、塊状懸濁重合法および溶液重合法のいずれかの重合法を用いて連続的にグラフト重合して得られるビニル化合物変性エチレン系重合体：1～90重量部と、[II] 密度(ASTM D 1505)が $0.92 \sim 0.965 \text{ g/cm}^3$ のエチレン系重合体：10～99重量部(成分[I]と[II]の合計量は100重量部とする)とを含有してなることを特徴としている。

【0009】前記エチレン系重合体(A)としては、エチレンと、炭素原子数 $4 \sim 20$ の α -オレフィンおよびポリエンの中の少なくとも1種の成分とからなるエチレン系共重合体が望ましい。中でも、エチレンと、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンおよび1-エイコセンの中の少なくとも1種の α -オレフィンとからなるエチレン系共重合体が好ましい。

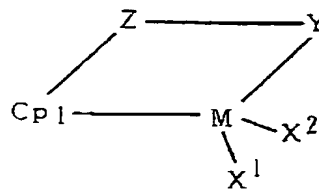
【0010】また、前記エチレン系重合体(A)としては、下式(I)または(II)で表わされる遷移金属錯体(a)と、イオン化イオン性化合物(b)、有機アルミニウム化合物(c)およびアルモキサン(d)の中から選択される1種以上の化合物とからなるメタロセン系触媒を用いて調製された共重合体が好ましい。

【0011】

【化2】



... (I)



... (II)

【0012】【式(I)、(II)中、Mは、Ti、Zr、Hf、Rn、Nd、SmまたはRuであり、Cp1およびCp2は、Mと π 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、X¹およびX²は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、Yは、窒素原子、酸素原子、リン原子、または硫黄原子を含有する配位子であり、Zは、C、O、B、S、Ge、SiまたはSn原子あるいはこれらの原子を含有する基である。】前記ビニル単量体(B)は、芳香族ビニル単量体、ニトリル系ビニル単量体、不飽和カルボン酸およびその誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種のビニル化合物が好ましく、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸およびこれらの誘導体からなる群から選ばれる少なくとも1種のビニル化合物がより好ましい。

【0013】前記エチレン系重合体(II)としては、エチレン単独重合体、またはエチレンと、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンおよび1-オクテンの中の少なくとも1種の α -オレフィンとからなるエチレン系共重合体が好ましい。

【0014】本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、[II]上記のような、本発明に係る改質剤用エチレン系重合体組成物：10～90重量部と、[IV]エチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂：10～90重量部(成分[III]と[IV]の合計量は100重量部とする)とを含有してなることを特徴としている。

【0015】本発明に係る成形体は、上記のような、本発明に係る熱可塑性樹脂組成物からなることを特徴としている。

【0016】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る改質剤用エチレン系重合体組成物、熱可塑性樹脂組成物およびその成形体について具体的に説明する。

【0017】まず、本発明に係る改質剤用エチレン系重合体組成物を形成する各成分について説明する。

【I】ビニル化合物変性エチレン系重合体

本発明で用いられる【I】ビニル化合物変性エチレン系重合体は、エチレン系重合体(A)のビニル単量体(B)によるグラフト変性物である。

【0018】エチレン系重合体(A)

本発明で用いられるエチレン系重合体(A)は、135

℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、通常0.01～10dl/g、好ましくは0.05～10dl/gの範囲にあることが望ましい。エチレン系重合体(A)の極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内にあると、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性、低温特性、耐動的疲労性などの特性に優れたビニル化合物変性エチレン系重合体【I】が得られる。

【0019】このエチレン系重合体(A)は、GPCにより測定した分子量分布(Mw/Mn、ポリスチレン換算、Mw：重量平均分子量、Mn：数平均分子量)は、4.0以下であることが好ましい。このエチレン系重合体(A)のMw/Mnが上記範囲にあると、耐傷付き性、耐衝撃性が良好となるため好ましい。

【0020】エチレン系重合体(A)としては、エチレン含量が35～65モル%、好ましくは35～60モル%、さらに好ましくは38～60モル%の量であることが望ましい。

【0021】本発明では、DSC法により結晶融解ピークが観測されないエチレン系重合体(A)が用いられる。ここに、「DSC法により結晶融解ピークが観測されない」とは、吸熱曲線における最大ピークの融解熱量が0.7J/g以下であることを意味する。

【0022】本発明で用いられるエチレン系重合体(A)は、エチレンと、炭素原子数4～20の α -オレフィンおよび非共役ジエン、共役ジエン等のポリエンの中の少なくとも一の成分とからなる共重合体が好ましい。

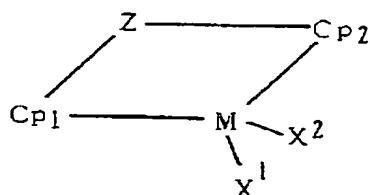
【0023】上記のような炭素原子数4～20の α -オレフィンとしては、具体的には、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。中でも、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-エイコセンが好ましく、特に1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンが好ましく用いられる。

【0024】また、ポリエンとしては、具体的には、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,4-オクタジエン、1,5-オクタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノ

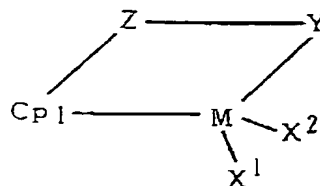
ナジエン等の非共役ジエン；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエンなどが挙げられる。中でも、ノルボルネン骨格を有するポリエンが好ましい。

【0025】上記のようなポリエンを用いたエチレン系重合体(A)のヨウ素価は、通常80以下、好ましくは5～60である。

〔エチレン系重合体(A)の製造〕本発明で用いられるエチレン系重合体(A)は、エチレンと、炭素原子数4



... (I)



... (II)

【0028】〔式(I)、(II)中、Mは、Ti、Zr、Hf、Rn、Nd、SmまたはRuであり、Cp1およびCp2は、Mと π 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、X¹およびX²は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、Yは、窒素原子、酸素原子、リン原子、または硫黄原子を含有する配位子であり、Zは、C、O、B、S、Ge、SiまたはSn原子あるいはこれらの原子を含有する基である。〕と、下記成分(b)、(c)および(d)の中から選択される1種以上の化合物と、からなる少なくとも1つの触媒系が用いられる。

(b)：成分(a)中の遷移金属Mと反応し、イオン性の錯体を形成する化合物(イオン化イオン性化合物とも言う。)

(c)：有機アルミニウム化合物

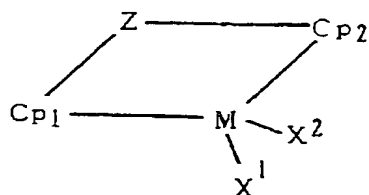
(d)：アルモキサン。

【0029】まず本発明で用いられる下記式(I)で表わされる遷移金属錯体(a)について説明する。

<遷移金属錯体(a)>

【0030】

〔化4〕



... (I)

【0031】式(I)中、Mは、Ti、Zr、Hf、Rn、Nd、SmまたはRuであり、好ましくはTi、ZrまたはHfであり、Cp1およびCp2は、Mと π 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フ

～20の α -オレフィンおよびポリエンの中から選ばれた少なくとも1種の成分とを、下記に示すメタロセン系触媒の存在下に共重合させることにより得られる。

【0026】このようなメタロセン系触媒としては、下記式(I)、(II)で表わされる遷移金属錯体(a)：

【0027】

〔化3〕

ルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、X¹およびX²は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、Zは、C、O、B、S、Ge、SiまたはSn原子あるいはこれらの原子を含有する基である。

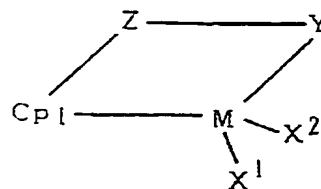
【0032】式(I)中、結合基Zは、特にC、O、B、S、Ge、Si、Snから選ばれる1個の原子であることが好ましく、この原子はアルキル基、アルコキシ基などの置換基を有していてもよく、Zの置換基は、互いに結合して環を形成していてもよい。これらのうちでは、Zは、O、SiおよびCから選択されることが好ましい。

【0033】Cp1、Cp2は、遷移金属に配位する配位子であり、シクロペンタジエニル基、インデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などのシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は、アルキル基、シクロアルキル基、トリアルキルシリル基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

【0034】X¹およびX²は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、具体的には、炭素原子数が1～12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基(—SO₃Ra、ただし、Raはアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基、ハロゲン原子で置換されたアリール基またはアルキル基で置換されたアリール基である。)、ハロゲン原子、水素原子などが挙げられる。

【0035】以下に、Mがジルコニウムであり、かつ、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個含むメタロセン化合物を例示する。シクロヘキシリデン-ビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、シクロヘキシリデン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレ

【化5】



[0044] このような式(II)で示される化合物としては、具体的に、(*t*-ブチルアミド)ジメチル(フルオレニル)シランチタンジメチル、(ジメチル(*i*-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジェニル)シリレン)チタンジクロリド、((*i*-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジェニル)-1,2-エタンジイル)チタンジクロリド、(ジメチル(フェニルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジェニル)シリレン)チタンジクロリド、(ジメチル(*i*-ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジェニル)シリレン)チタンジメチル、(ジメチル(4-メチルフエニルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジェニル)

ル) シリレン) チタンジクロリド、(ジメチル (i-ブチルアミド) (η^5 -シクロペンタジエニル) シリレン) チタンジクロリド、(テトラメチル (i-ブチルアミド)

(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル) ジシリレン) チタンジクロリドなどが挙げられる。

【0045】本発明においては、オレフィン重合用触媒として、上記のようなメタロセン系触媒が好ましく用いられる。次に、メタロセン系触媒を形成する

(b) : 成分 (a) 中の遷移金属Mと反応し、イオン性の錯体を形成する化合物 (すなわちイオン化イオン性化合物)、

(c) : 有機アルミニウム化合物、および

(d) : アルモキサン (アルミニウムオキシ化合物) について説明する。

【0046】<(b) イオン化イオン性化合物> (b) イオン化イオン性化合物は、(a) 遷移金属錯体成分中の遷移金属Mと反応してイオン性の錯体を形成する化合物であり、このような (b) イオン化イオン性化合物としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物を例示することができる。

【0047】ルイス酸としては、 BR_3 (式中、Rはフッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素原子である。) で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス (4-フルオロフェニル) ボロン、トリス (3,5-ジフルオロフェニル) ボロン、トリス (4-フルオロメチルフェニル) ボロン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン、トリス (p-トリル) ボロン、トリス (o-トリル) ボロン、トリス (3,5-ジメチルフェニル) ボロンなどが挙げられる。

【0048】イオン性化合物としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスホニウム塩などを挙げることができる。具体的に、トリアルキル置換アンモニウム塩としては、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素などが挙げられる。ジアルキルアンモニウム塩としては、たとえばジ

(i-プロピル) アンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素などが挙げられる。さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、フェロセニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレートなどを挙げることができる。

【0049】ボラン化合物としては、デカボラン (14)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ノナボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカボレ

ート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケル酸塩 (II) などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0050】カルボラン化合物としては、4-カルバノナボラン (14)、1,3-ジカルバノナボラン (13)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0051】上記のような (b) イオン化イオン性化合物は、単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。前記 (d) 有機アルミニウムオキシ化合物または (b) イオン化イオン性化合物は、上述した粒子状担体に担持させて用いることもできる。

【0052】また触媒を形成するに際しては、(d) 有機アルミニウムオキシ化合物および/または (b) イオン化イオン性化合物とともに以下のような (c) 有機アルミニウム化合物を用いてもよい。

【0053】<(c) 有機アルミニウム化合物> (c) 有機アルミニウム化合物としては、分子内に少なくとも1個のA1-炭素結合を有する化合物が利用できる。このような化合物としては、たとえば下記一般式で表わされる有機アルミニウム化合物が挙げられる。

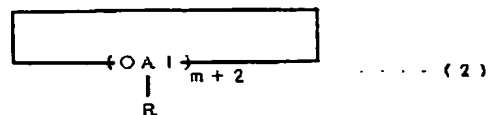
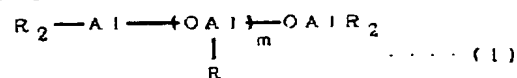
【0054】 $(R^1)_m Al (O(R^2))_n H_p X_q$
(式中、 R^1 および R^2 は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が通常1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ を満たす数であって、しかも、 $m+n+p+q=3$ である。)

<(d) 有機アルミニウムオキシ化合物 (アルモキサン)> (d) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0055】従来公知のアルミノキサン (アルモキサン) は、具体的には、下記一般式で表わされる。

【0056】

【化6】



【0057】式中、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基である。mは2以上の整数であり、好ましくは5~40の整数である。

【0058】ここで、アルミノキサンは式(OA1(R¹))で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位および式(OA1(R²))で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位(ここで、R¹およびR²は、Rと同様の炭化水素基であり、R¹およびR²は相異なる基を示す。)からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。

【0059】なお、(d)有機アルミニウムオキシ化合物は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。本発明では、上記エチレン系重合体(A)製造用の触媒(オレフィン系触媒)としては、上記のようなメタロセン系触媒が好ましく用いられるが、場合によっては上記メタロセン系触媒以外の、従来より公知の(1)固体状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、(2)可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒を用いることもできる。

【0060】本発明では、通常、上記のようなメタロセン系触媒の存在下に、エチレンと1-ブテン等の α -オレフィンなどを通常液相で共重合させる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、プロピレンを溶媒として用いてもよい。この共重合はバッチ法または連続法のいずれの方法でも行なうことができる。

【0061】メタロセン系触媒を用い、共重合をバッチ法で実施する場合には、重合系内の(a)遷移金属錯体(メタロセン化合物)の濃度は、重合容積1リットル当たり、通常0.00005~1ミリモル、好ましくは0.0001~0.5ミリモルの量で用いられる。

【0062】(d)有機アルミニウムオキシ化合物(アルモキサン)は、(a)メタロセン化合物中の遷移金属原子(M)に対するアルミニウム原子(A1)のモル比(A1/M)で、1~10000、好ましくは10~5000となるような量で用いられる。

【0063】(b)イオン化イオン性化合物は、(a)メタロセン化合物に対する(b)イオン化イオン性化合物のモル比((b)/(a))で、0.5~20、好ましくは1~10となるような量で用いられる。

【0064】また、(c)有機アルミニウム化合物が用いられる場合には、重合容積1リットル当たり、通常約0~5ミリモル、好ましくは約0~2ミリモルとなるような量で用いられる。

【0065】共重合反応は、通常、温度が-20~150℃、好ましくは0~120℃、さらに好ましくは0~100℃の範囲で、圧力が0を超えて~80kg/cm²、好ましくは0を超えて~50kg/cm²の範囲の条件下に行なわれる。

【0066】また、反応時間(共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間)は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常5分間~3時間、好ましくは10分間~1.5時間である。

【0067】上記プロピレン、エチレン、炭素原子数4~20の α -オレフィン由来の成分の共重合用モノマーは、上述のようなエチレン系重合体(A)が得られるような量でそれぞれ重合系に供給される。なお、共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

【0068】上記のようにしてプロピレン、エチレン、炭素原子数4~20の α -オレフィン由来の成分の共重合用モノマーを共重合させると、エチレン系重合体

(A)は、通常これを含む重合液として得られる。この重合液は常法により処理され、エチレン系重合体(A)が得られる。

【0069】ビニル単量体(B)

本発明で用いられるビニル単量体(B)としては、具体的には、芳香族ビニル単量体、たとえば、スチレン；2-ビニルナフタレン等のビニルナフタレン；9-ビニルアントラセン等のビニルアントラセン； α -メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、t-ブチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、ジビニルベンゼン等のスチレン誘導体；また、ニトリル系ビニル単量体、たとえば、アクリロニトリル； α -クロロアクリロニトリル等のアクリロニトリル誘導体；また、不飽和カルボン酸またはその誘導体、たとえば、(メタ)アクリル酸；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート等の(メタ)アクリル酸誘導体；マレイン酸等；無水マレイン酸等のマレイン酸の誘導体；また、マレイミド系単量体、たとえば、n-フェニルマレイミド、n-メチルフェニルマレイミド、n-シクロヘキシルマレイミド、n-エチルマレイミドなどが挙げられる。本発明では、芳香族ビニル単量体またはニトリル系ビニル単量体、特にスチレン、アクリロニトリルまたはこれらの誘導体が好ましい。また、不飽和カルボン酸またはその誘導体も好ましく用いられる。

【0070】上記ビニル化合物は、グラフトモノマーとして1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。芳香族ビニル単量体のうちでは、上記スチレンまたはその誘導体が好ましく、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレンがより好ましく、特にスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

【0071】ニトリル系ビニル単量体のうちでは、アクリロニトリルまたはその誘導体が好ましく、アクリロニトリルがより好ましく、また不飽和カルボン酸またはその誘導体の中では、無水マレイン酸が好ましい。また、アクリル酸、メタクリル酸、メチルメタクリレートなども好ましく用いられる。

【0072】ビニル化合物変性エチレン系重合体[I]のグラフト量は、ビニル単量体(B)換算で、グラフト変性前のエチレン系重合体(A)100重量%に対し

て、通常5～50重量%、好ましくは10～40重量%である。

【0073】ビニル化合物変性エチレン系重合体〔I〕の製造

本発明で用いられるビニル化合物変性エチレン系重合体〔I〕は、以下のようなプラグフロー型反応槽を用いる塊状重合法、塊状懸濁重合法または溶液重合法により、製造することができる。

【0074】プラグフロー型反応槽

上記ビニル化合物変性エチレン系重合体〔I〕の製造方法で用いられるプラグフロー型反応槽は、単なる完全混合槽よりもプラグフロー（ある時刻に着目している領域に同時に流入した流体部分が、他の液体部分と混合することなく、その後も一体となって運動を続ける流動状態（「化学工学辞典」化学工学協会編、丸善（株）発行）に近い流動状態を発現することができる反応槽を意味するものであり、反応槽の形式、形状を限定するものではない。

【0075】たとえば完全混合槽であれば、複数の、好ましくは3基以上の完全混合槽を直列に連結した反応槽、また完全混合槽よりもプラグフローに近い管型反応槽や塔型反応槽を意味し、特に仕切り板で複数の部分に分離された管型反応槽や塔型反応槽を1～3基、好ましくは1～2基用いることが望ましい。

【0076】上記管型反応槽、塔型反応槽としては、従来公知の管型反応槽、塔型反応槽を用いることができ、塔型反応槽としては、たとえば「新ポリマー製造プロセス」（工業調査会、佐伯康治／尾見信三著）185頁の図7、5に記載されている塔式反応槽などが挙げられる。この塔型反応槽は、原料の投入口と生成重合体の出口を有し、この原料投入口と生成重合体の出口との間に用いられる反応槽について、以下の液テストの結果からプラグフロー性が試験される。

【0077】すなわち、原料の投入口より、粘度10ポイズの液をF（リットル／時）の速度で反応槽に供給し、出口よりF（リットル／時）の速度で液を取り出し、そのときの反応槽の容積をV（リットル）とし、 $F=V$ として連続的に定常状態で液を流しておき、時刻 t_0 において突然、濃度 C_0 （%）の赤色に着色した粘度10ポイズの液に切り替えたとき、時刻 t_1 （ t_1 は t_0 より2時間経過した時間）で出口の濃度 C_1 （%）が $(C_1/C_0) > 0.9$ となる重合装置が、本発明では好ましく用いられる。本明細書では、このような条件を満たす重合を「プラグフロー系重合」と定義し、またこの重合に用いる反応槽を「プラグフロー型反応槽」と定義する。なお、プラグフロー型反応槽は、単数の反応槽であってもよいし、また複数の反応槽からなってもよい。

【0078】本発明においては、プラグフロー型反応槽内に投入されたエチレン系重合体（A）に、ビニル単量

体（B）の全量を一括添加または分割して添加することができるが、分割添加の方が、得られるビニル化合物変性エチレン系重合体〔I〕の品質が優れている等の点で好ましい。プラグフロー型反応槽内のエチレン系重合体（A）にビニル単量体（B）を分割添加する方法は、特に限定されるものではないが、プラグフロー型反応槽の原料の主投入口から出口までの間に1カ所以上、好ましくは複数の単量体フィード口を設けて連続、もしくは間欠的にビニル単量体をフィードすることが望ましい。一つのフィード口において、間欠的にビニル単量体を反応槽内にフィードすることは、本発明でいう分割添加に含まれない。本発明でいう分割添加とは、2カ所以上の異なるフィード口からビニル単量体（B）を投入することを云う。プラグフロー型反応槽の原料の主投入口から出口までに単量体フィード口が1カ所の場合は、ビニル単量体（B）の一部は、必ず原料の主投入口からフィードされる。また、2カ所以上の異なるフィード口とは、原料の主投入口から同じ距離でもよく、たとえば塔型反応槽を用いる場合には、反応槽胴体の同一円周上の異なった点に2つのフィード口を設けて、これらのフィード口からビニル単量体（B）を反応槽内にフィードする場合も、本発明で云う分割添加に含まれる。

【0079】このようなビニル単量体（B）の分割添加では、プラグフロー型反応槽の主投入口からフィードされるビニル単量体と、主投入口から出口までの間にフィードされるビニル単量体とは、同じ化合物であってもよいし、異なる化合物であってもよい。さらには、主投入口から出口までの間で複数箇所からビニル単量体をフィードする場合、各箇所からフィードされるビニル単量体は、同じ化合物であってもよいし、異なる化合物であってもよい。

【0080】また、プラグフロー型反応槽の主投入口からフィードされるビニル単量体と、主投入口から出口までの間にフィードされるビニル単量体との比率、および主投入口から出口までの間で複数箇所からビニル単量体をフィードする場合、各箇所からフィードされるビニル単量体の比率は、特に限定されるものではなく、ビニル単量体の全量をプラグフロー型反応槽の主投入口からフィードしてもよいし、ビニル単量体の全量をプラグフロー型反応槽の主投入口から出口までの間にフィードしてもよいし、適度に分割してフィードしてもよい。

【0081】重合法

本発明における塊状重合法、塊状懸濁重合法および溶液重合法は、重合反応工程に原料のエチレン系重合体（A）およびビニル単量体（B）を供給し、グラフト重合反応を行なわせ、生成重合体を重合反応工程より取り出し、重合体の製品を得る重合法であって、通常溶剤を30%以上用いる場合を「溶液重合法」と呼び、30%未満（0%を含む）の量で用いる場合を「塊状重合法」と呼び、30%未満の量で用い、懸濁状態である場合を

「塊状懸濁重合法」と呼ぶ。

【0082】本発明においては、不活性有機溶剤を用いることもでき、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、アセトン、イソプロピルベンゼン、メチルエチルケトンなどが用いられ、これらの中でも、トルエン、エチルベンゼン、キシレンが好ましく用いられる。

【0083】これらの有機溶剤は、エチレン系重合体(A)、ビニル単量体(B)および有機溶剤の合計量100重量部に対し、通常400重量部以下、好ましくは200重量部以下、さらに好ましくは100重量部以下の割合で用いられる。

【0084】本発明においては、上記のような重合法を採用して、ビニル単量体(B)をエチレン系重合体(A)にグラフト重合させるに際し、ラジカル開始剤を用いることが好ましい。

【0085】このようなラジカル開始剤(重合開始剤)としては、特に限定するものではないが、たとえばベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、クミルパーオキシオクトエート、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンなどの有機過酸化物の使用が好ましい。中でも、特にベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンが好ましく用いられる。

【0086】これらのラジカル開始剤は、エチレン系重合体(A)、ビニル単量体(B)および有機溶剤の合計量100重量部に対し、通常0.001~5.0重量部、好ましくは0.001~3.5重量部、さらに好ましくは0.001~2.0重量部の割合で用いられる。

【0087】また、本発明においては、目的物のビニル化合物変性エチレン系重合体[I]の分子量調節のため、上記不活性有機溶剤のほかに、種々の連鎖移動剤を用いることができる。たとえば α -メチルスチレンダイマー、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタンなど公知の連鎖移動剤が用いられる。

【0088】これらの連鎖移動剤は、エチレン系重合体(A)、ビニル単量体(B)および有機溶剤の合計量100重量部に対し、通常0.001~5.0重量部、好ましくは0.001~3.5重量部、さらに好ましくは0.01~2.0重量部の割合で用いられる。

【0089】本発明においては、重合温度はラジカル開始剤の使用の有無にもよるが、一般的には、好ましくは50~180℃、より好ましくは60~150℃であり、滞留時間は、好ましくは0.2~6時間、より好ま

しくは0.5~4時間である。

【0090】本発明においては、重合によって得られたポリマー溶液を減圧乾燥することによりビニル化合物変性エチレン系重合体[I]と、未反応のビニル単量体(B)や不活性有機溶剤などを回分的に分離してもよいし、また、得られたビニル化合物変性エチレン系重合体[I]と、未反応のビニル単量体(B)や不活性有機溶剤などを連続的に分離する工程を経て、ビニル化合物変性エチレン系重合体[I]を連続的に製造してもよい。

【0091】なお本発明においては、上記のようにして得られるビニル化合物変性エチレン系重合体[I]を用いるに当たり、必要に応じて少量生成するビニル化合物重合体を溶媒分別などの方法で除去して用いても良いし、除去せずに用いても良い。

【0092】本発明においては、[I]ビニル化合物変性エチレン系重合体は、[I]ビニル化合物変性エチレン系重合体および[II]エチレン系重合体の合計量100重量部に対して、1~90重量部、好ましくは10~80重量部、さらに好ましくは10~70重量部の割合で用いられる。上記のような割合で[I]ビニル化合物変性エチレン系重合体を含む、エチレン系重合体組成物を、[IV]エチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂の改質剤として用いると、剛性および表面硬度と耐衝撃性とのバランスに優れた成形体を製造することができる。

【0093】[II]エチレン系重合体

本発明で用いられる[II]エチレン系重合体は、密度が0.92~0.965g/cm³、好ましくは0.925~0.965g/cm³、さらに好ましくは0.935~0.965g/cm³の範囲内にある。

【0094】上記[II]エチレン系重合体としては、エチレン単独重合体、あるいはエチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィン、好ましくは炭素原子数3~10の α -オレフィンたとえばプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィンとの共重合体を用いられる。

【0095】本発明で用いられる[II]エチレン系重合体は、メルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 190℃、荷重2.16kg)が0.01~500g/10分、好ましくは0.01~300g/10分、さらに好ましくは0.01~200g/10分であることが望ましい。

【0096】本発明においては、[II]エチレン系重合体は、[I]ビニル化合物変性エチレン系重合体および[II]エチレン系重合体の合計量100重量部に対して、10~99重量部、好ましくは20~90重量部、さらに好ましくは30~90重量部の割合で用いられる。上記のような割合で[II]エチレン系重合体を含む、エチレン系重合体組成物を、[IV]エチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂の改質剤として用いると、剛性および表面硬度と耐衝撃性とのバランスに優れた成形体を

製造することができる。

【0097】改質剤用エチレン系重合体組成物の調製

本発明に係る改質剤用エチレン系重合体組成物は、従来公知の任意の方法を採用して調製することができ、たとえば、[I] ビニル化合物変性エチレン系重合体および [II] エチレン系重合体を押出機、ニーダー等を用いて溶融混練することにより得られる。

【0098】次に、本発明に係る熱可塑性樹脂組成物について説明する。本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、上述したように、上記の [III] 本発明に係る改質剤用エチレン系重合体組成物と、[IV] エチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂とを含有している。

【0099】[IV] エチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂

本発明で上記 [III] 改質剤用エチレン系重合体組成物とともに用いられる、[IV] エチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂としては、たとえばエチレン系重合体以外のポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステルおよびポリアセタール等の結晶性熱可塑性樹脂；ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体 (ABS)、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド等の非結晶性熱可塑性樹脂が用いられる。

【0100】上記ポリオレフィンとしては、具体的には、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリメチルペンテン、ポリメチルブテン等のオレフィン単独重合体；プロピレン・エチレンランダム共重合体等のオレフィン共重合体などを挙げることができる。中でも、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテンが好ましい。

【0101】上記ポリエステルとしては、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の芳香族系ポリエステル；ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレートなどを挙げることができる。中でも、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

【0102】上記ポリアミドとしては、具体的には、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-10、ナイロン-12、ナイロン-46等の脂肪族ポリアミド、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンより製造される芳香族ポリアミドなどを挙げることができる。中でも、ナイロン-6が特に好ましい。

【0103】上記ポリアセタールとしては、具体的には、ポリホルムアルデヒド (ポリオキシメチレン)、ポリアセトアルデヒド、ポリプロピオンアルデヒド、ポリブチルアルデヒドなどを挙げることができる。中でも、ポリホルムアルデヒドが特に好ましい。

【0104】上記ポリスチレンは、スチレンの単独重合体であってもよく、スチレンとアクリロニトリル、メタクリル酸メチル、 α -メチルスチレンとの二元共重合体であってもよい。

【0105】上記ABSとしては、アクリロニトリルか

ら誘導される構成単位を20~35モル%の量で含有し、ブタジエンから誘導される構成単位を20~30モル%の量で含有し、スチレンから誘導される構成単位を40~60モル%の量で含有するABSが好ましく用いられる。

【0106】上記ポリカーボネートとしては、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、1,1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタンなどから得られるポリマーを挙げることができる。中でも、2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンから得られるポリカーボネートが特に好ましい。

【0107】上記ポリフェニレンオキシドとしては、ポリ (2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド) を用いることが好ましい。これらの熱可塑性樹脂のなかでは、ポリオレフィンが好ましく、ポリプロピレンを主体とした重合体がより好ましく、特にメルトフローレート (MFR; ASTM D 1238, 230°C, 2.16kg荷重) が、好ましくは0.1~200g/10分、さらに好ましくは0.1~100g/10分であるプロピレン系 (共) 重合体が好ましい。

【0108】上記のような [IV] エチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂は、単独で用いてもよく、また2種以上組み合わせて用いてもよい。なお、「[IV] エチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂」における「エチレン系重合体」とは、エチレン単独重合体、またはエチレン含量が50モル%以上であるエチレン・ α -オレフィン共重合体などを指す。

【0109】[IV] エチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂は、[III] エチレン系重合体組成物および [IV] エチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂の合計量100重量部に対して、10~90重量部、好ましくは20~90重量部、さらに好ましくは30~90重量部の割合で用いられ、[III] エチレン系重合体組成物は、[III] エチレン系重合体組成物および [IV] エチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂の合計量100重量部に対して、10~90重量部、好ましくは10~80重量部、さらに好ましくは10~70重量部の割合で用いられる。上記のような割合で [III] エチレン系重合体組成物と [IV] エチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂を用いると、剛性および表面硬度と耐衝撃性とのバランスに優れた成形体を製造することができる。

【0110】その他の成分

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて耐候安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、結晶核剤、染料、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤、核剤等の添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができるし、また、本発明の目的から逸脱しない限りにおいて他の合成樹脂を少量ブレンドする

ことができる。

【0111】熱可塑性樹脂組成物の調製

本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、従来公知の任意の方法を採用して調製することができ、たとえば予め調製した〔III〕改質剤用エチレン系重合体組成物、〔IV〕エチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂、および必要に応じて上記耐候安定剤等の添加剤を押出機、ニーダー等を用いて熔融混練することにより得られる。

【0112】また、本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、実質的に、〔III〕改質剤用エチレン系重合体組成物を含有していればよく、〔I〕ビニル化合物変性エチレン系重合体、〔II〕エチレン系重合体、〔IV〕エチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂、および必要に応じて上記耐候安定剤等の添加剤を押出機、ニーダー等を用いて熔融混練して得てもよい。

【0113】成形体

本発明に係る成形体は、上記のようにして得られる、本発明に係る熱可塑性樹脂組成物から形成される。本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、公知の方法で射出成形、中空成形、圧縮成形、押出成形などを行なうことができ、種々の成形品やフィルム、シートに加工できる。たとえば自動車内外装材、家電分野（ハウジング等）、容器用途、フィルム用途などに用いられる。

【0114】

【発明の効果】本発明に係る改質剤用エチレン系重合体組成物は、特定のビニル化合物変性エチレン系重合体と、特定のエチレン系重合体とを特定割合で含有しているので、エチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂の改質剤として好適であり、この改質剤用エチレン系重合体組成物をエチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂に配合すると、剛性および表面硬度と、耐衝撃性とのバランスに優れた成形体を提供することができる。

【0115】本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、上記改質剤用エチレン系重合体組成物を特定割合で含有しているので、剛性および表面硬度と、耐衝撃性とのバランスに優れた成形体を提供することができる。

【0116】本発明に係る成形体は、本発明に係る熱可塑性樹脂組成物からなるので、剛性および表面硬度と、耐衝撃性とのバランスに優れている。

【0117】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0118】なお、参考例、実施例、比較例におけるJIS A 硬度、引張弾性率、曲げ初期弾性率（FM）、アイゾット衝撃強度（IZ）およびロックウェル硬度（HR）の試験は、下記の方法に従って行なった。

（1）JIS A 硬度

JIS A 硬度は、JIS K 7215に準拠して、プレス成形にて作製したシートを用いて測定した。

（2）引張弾性率

引張弾性率は、JIS K 6301に準拠して、プレス成形にて作製したシートにてJIS 3号ダンベル試験片を用い、23℃の雰囲気下でスパン間30mm、引張速度30mm/分の条件で測定した。

（3）曲げ初期弾性率（FM）

曲げ初期弾性率（FM）は、ASTM C 790に準拠して、射出成形機にて作製した厚さ1/8インチの試験片を用いて、スパン間51mm、曲げ速度20mm/分の条件下で測定し、剛性の指標とした。

（4）アイゾット衝撃強度（IZ）

アイゾット衝撃強度（IZ）は、ASTM D 256に準拠して、射出成形機にて作製した厚さ1/4インチの試験片（後ノッチ）を用いて、23℃で測定した。

（5）ロックウェル硬度（HR）

ロックウェル硬度（HR）は、ASTM D 785に準拠して、射出成形機にて作製した厚さ2mm×縦120mm×横130mmの角板を用いて測定した。

【0119】また、実施例、比較例におけるオレフィン重合体の融点（Tm）、極限粘度〔 η 〕およびMw/Mnは、下記の方法ないし条件で測定した。

（1）融点（Tm）

DSCの吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度をTmとする。

【0120】示差走査熱量計（DSC）を用いて、試料をアルミパンに詰め、100℃/分で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した後、10℃/分で-150℃まで降温し、次いで10℃/分で昇温する際の吸熱曲線より求めた。

（2）極限粘度〔 η 〕

極限粘度〔 η 〕は、135℃デカリン中で測定した。

（3）Mw/Mn Mw/Mnは、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用い、オルトジクロロベンゼン溶媒で、140℃で測定した。

【0121】〔ビニル化合物変性エチレン系重合体の製造例〕

【0122】

【製造例1】〔ビニル化合物変性エチレン系重合体（GPE-1）の製造〕容積が1リットルのプラグフロー塔型反応槽（「新ポリマー製造プロセス」（工業調査会、佐伯康治/尾見信三著）185頁、図7.5（b）に記載の三井東圧化学タイプの塔型反応槽と同種の反応槽で10段に仕切られた $C_1/C_0=0.955$ を示すもの。）を連続的重合装置として用いてスチレンとアクリロニトリルでグラフト変性したエチレン・1-ブテンランダム共重合体（ビニル化合物変性エチレン系重合体（GPE-1））を製造した。

【0123】すなわち、エチレン含量が53モル%のエチレン・1-ブテンランダム共重合体（極限粘度〔 η 〕=2.9dl/g、Mw/M=2.1）を9.5重量部、

スチレン13.5重量部、トルエン70重量部を混合、溶解させた溶液Aを調製するとともに、トルエン2.5重量部に、1,1-ビス(1-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール0.04重量部を溶解させた溶液Bを別に調製した。

【0124】次いで、溶液Aと溶液Bとアクリロニトリル4.5重量部とを別々にプラグフロー塔型反応槽に全体で400g/hになるように連続的に供給して、反応槽の縦方向の中央部分が100℃になるようにしてグラフト重合を行なった。

【0125】上記のようにして得られた重合溶液を、190℃で30分間10kPa abs.にて減圧乾燥して、目的とするポリマーを得た。得られたポリマー5gにメチルエチルケトン500ccを加えて室温にて、可溶部と不溶部に分別し、それぞれの成分を真空乾燥した。得られたメチルエチルケトン不溶部について元素分析を行ない、窒素含量を測定した結果、窒素含量は1.3重量%であり、アクリロニトリル含量は4.9重量%であった。また、得られたメチルエチルケトン不溶部についてNMRでスチレン含量を測定した結果、スチレン含量は13.3重量%であった。

【0126】[エチレン系重合体組成物(1)の調製]上記のようにして得られたビニル化合物変性エチレン系重合体(GPE-1)80重量部と、密度0.960g/cm³のエチレン単独重合体20重量部とを二軸押出機にて200℃で熔融混練し、エチレン系重合体組成物(1)を得た。

【0127】得られたエチレン系重合体組成物(1)を用い、JISA硬度および引張弾性率について、上記方法に従って試験を行なった。その結果、この組成物のJISA硬度は15.2であり、引張弾性率は50.6MPaであった。

【0128】

【製造例2】[ビニル化合物変性エチレン系重合体(GPE-2)の製造]製造例1において使用した重合装置を用いて、エチレン含量が53モル%のエチレン・1-ブテンランダム共重合体(極限粘度 $[\eta]=2.9\text{dl/g}$ 、 $M_w/M_n=2.1$)10.5重量部、スチレン19重量部、トルエン69重量部を混合、溶解させた溶液Aを調製するとともに、トルエン1.5重量部に、1,1-ビス(1-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール0.07重量部を溶解させた溶液Bを別に調製した。

【0129】次いで、溶液Aと溶液Bとを別々にプラグフロー塔型反応槽に全体で400g/hになるように連続的に供給して、反応槽の縦方向の中央部分が100℃になるようにしてグラフト重合を行なった以外は、製造例1と同様にして、目的とするポリマーすなわちスチレングラフト変性エチレン・1-ブテンランダム共重合体(ビニル化合物変性エチレン系重合体(GPE-2))

を得た。

【0130】得られたポリマー5gにメチルエチルケトン500ccを加えて室温にて、可溶部と不溶部に分別し、それぞれの成分を真空乾燥した。得られたメチルエチルケトン不溶部についてNMRでスチレン含量を測定した結果、スチレン含量は18.7重量%であった。

【0131】[エチレン系重合体組成物(2)の調製]上記のようにして得られたビニル化合物変性エチレン系重合体(GPE-2)80重量部と、密度0.960g/cm³のエチレン単独重合体20重量部とを二軸押出機にて200℃で熔融混練し、エチレン系重合体組成物(2)を得た。

【0132】得られたエチレン系重合体組成物(2)を用い、JISA硬度および引張弾性率について、上記方法に従って試験を行なった。その結果、この組成物のJISA硬度は14.9であり、引張弾性率は48.7MPaであった。

【0133】

【製造例3】[ビニル化合物変性エチレン系重合体(GPE-3)の製造]製造例2において、スチレンの代わりにアクリル酸を用いた以外は、製造例2と同様にして、目的とするポリマーすなわちアクリル酸グラフト変性エチレン・1-ブテンランダム共重合体(ビニル化合物変性エチレン系重合体(GPE-3))を得た。

【0134】得られたポリマー5gにメチルエチルケトン500ccを加えて室温にて、可溶部と不溶部に分別し、それぞれの成分を真空乾燥した。得られたメチルエチルケトン不溶部について元素分析を行ない、酸素含量を測定した結果、酸素含量は8.0重量%であり、アクリル酸含量は17.9重量%であった。

【0135】[エチレン系重合体組成物(3)の調製]上記のようにして得られたビニル化合物変性エチレン系重合体(GPE-3)80重量部と、密度0.960g/cm³のエチレン単独重合体20重量部とを二軸押出機にて200℃で熔融混練し、エチレン系重合体組成物(3)を得た。

【0136】得られたエチレン系重合体組成物(3)を用い、JISA硬度および引張弾性率について、上記方法に従って試験を行なった。その結果、この組成物のJISA硬度は14.7であり、引張弾性率は50.2MPaであった。

【0137】

【参考例】[ビニル化合物変性エチレン系重合体(GPE-4)の製造]ペレット状のエチレン含量が53モル%のエチレン・1-ブテンランダム共重合体(極限粘度 $[\eta]=2.9\text{dl/g}$ 、 $M_w/M_n=2.1$)100重量部に対して、イルガノックス1010(商品名;チバガイギー社製)0.1重量部、BHT(タケダ)〔商品名;武田薬品工業(株)製〕0.1重量部、ステアリン酸カルシウム0.1重量部を混合した。この配合物

に、アクリロニトリルモノマーを6重量部、スチレンモノマーを18重量部、パーヘキシン25B〔商品名；日本油脂（株）製、ラジカル開始剤〕1重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで40℃で20分間混合して吸収含浸させた。

【0138】次いで、得られた含浸ブレンド物を、スクリー径が30mmで、 $L/D=48$ である同方向型二軸押出機にフィードし、温度200℃で熔融混練し、ペレタイズし、スチレンとアクリロニトリルでグラフト変性したエチレン・1-ブテンランダム共重合体（ビニル化合物変性エチレン系重合体（GPE-4））のペレットを得た。

【0139】得られたペレット5gにメチルエチルケトン500ccを加えて室温にて、可溶部と不溶部に分別し、それぞれの成分を真空乾燥した。得られたメチルエチルケトン不溶部について元素分析を行ない、窒素含量を測定した結果、窒素含量は1.1重量%であり、アクリロニトリル含量は4.1重量%であった。また、得られたメチルエチルケトン不溶部についてNMRでスチレン含量を測定した結果、スチレン含量は15.7重量%であった。

【0140】〔エチレン系重合体組成物（4）の調製〕上記のようにして得られたビニル化合物変性エチレン系重合体（GPE-4）80重量部と、密度 0.960 g/cm^3 のエチレン単独重合体20重量部とを二軸押出機にて200℃で熔融混練し、エチレン系重合体組成物（4）を得た。

【0141】得られたエチレン系重合体組成物（4）を用い、JISA硬度および引張弾性率について、上記方法に従って試験を行なった。その結果、この組成物のJISA硬度は13.5であり、引張弾性率は48.2MPaであった。

【0142】

【実施例1】（株）グラントポリマー製ホモポリプロピレン（商品名 グラントポリプロ；J105）75重量部と、製造例1で得られたエチレン系重合体組成物

（1）25重量部とをヘンシェルミキサーで混合し、熔融混練により熱可塑性樹脂組成物を得た。

【0143】得られた熱可塑性樹脂組成物を用い、曲げ初期弾性率（FM）、ロックウェル硬度（HR）およびアイゾット衝撃強度（IZ）について、上記方法に従っ

て試験を行なった。その結果、この組成物の曲げ初期弾性率（FM）は1450MPaであり、ロックウェル硬度（HR）は88であり、アイゾット衝撃強度（IZ）は430J/mであった。

【0144】

【実施例2】実施例1において、製造例1で得られたエチレン系重合体組成物（1）の代わりに、製造例2で得られたエチレン系重合体組成物（2）を用いた以外は、実施例1と同様にして、熱可塑性樹脂組成物を得た。

【0145】得られた熱可塑性樹脂組成物を用い、曲げ初期弾性率（FM）、ロックウェル硬度（HR）およびアイゾット衝撃強度（IZ）について、上記方法に従って試験を行なった。その結果、この組成物の曲げ初期弾性率（FM）は1440MPaであり、ロックウェル硬度（HR）は87であり、アイゾット衝撃強度（IZ）は400J/mであった。

【0146】

【実施例3】実施例1において、製造例1で得られたエチレン系重合体組成物（1）の代わりに、製造例3で得られたエチレン系重合体組成物（3）を用いた以外は、実施例1と同様にして、熱可塑性樹脂組成物を得た。

【0147】得られた熱可塑性樹脂組成物を用い、曲げ初期弾性率（FM）、ロックウェル硬度（HR）およびアイゾット衝撃強度（IZ）について、上記方法に従って試験を行なった。その結果、この組成物の曲げ初期弾性率（FM）は1490MPaであり、ロックウェル硬度（HR）は88であり、アイゾット衝撃強度（IZ）は420J/mであった。

【0148】

【比較例】実施例1において、製造例1で得られたエチレン系重合体組成物（1）の代わりに、参考例で得られたエチレン系重合体組成物（4）を用いた以外は、実施例1と同様にして、熱可塑性樹脂組成物を得た。

【0149】得られた熱可塑性樹脂組成物を用い、曲げ初期弾性率（FM）、ロックウェル硬度（HR）およびアイゾット衝撃強度（IZ）について、上記方法に従って試験を行なった。その結果、この組成物の曲げ初期弾性率（FM）は1400MPaであり、ロックウェル硬度（HR）は82であり、アイゾット衝撃強度（IZ）は300J/mであった。

フロントページの続き

(72)発明者 吉 井 浩 二

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井化学株式会社内

(72)発明者 扇 澤 雅 明

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井化学
株式会社内

(72)発明者 杉 本 隆 一
大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井化学
株式会社内

Fターム(参考) 4J002 BB03X BB05X BB15X BN06W
4J028 AA01A AB01A AC01A AC09A
AC10A AC27A AC28A AC45A
AC49A BA00A BA01B BB00A
BB01B BC12B BC18B BC24B
BC25B BC27B EA01 EB02
EB05 EB07 EB09 EB10 EC02
FA01 FA02 FA03 GA04 GA06
GA19
4J100 AA02P AA04Q AA15Q AA16Q
AA17Q AA19Q AA21Q AB00R
AB02R AB03R AB16R AJ02R
AJ09R AL03R AM02R AM45R
AM48R AR22Q AS01Q AS02Q
AS03Q AS15Q BC27Q CA05
FA10 FA18 FA21 HG09